

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-53061

(43) 公開日 平成9年(1997)2月25日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 3/10			C 0 9 K 3/10	D
C 0 8 G 18/08	NGN		C 0 8 G 18/08	NGN
18/48	NEA		18/48	NEA
C 0 8 J 9/02	CFF		C 0 8 J 9/02	CFF
// (C 0 8 G 18/48				

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-225796

(22) 出願日 平成7年(1995)8月10日

(71) 出願人 000000077

アキレス株式会社

東京都新宿区大京町22番地の5

(72) 発明者 石野 卓由

栃木県足利市中川町3756-20

(72) 発明者 戸恒 茂

栃木県佐野市富岡町63-11

(72) 発明者 川並 義弘

栃木県足利市葉鹿町2354-5

(74) 代理人 弁理士 久保田 千賀志 (外1名)

(54) 【発明の名称】 軟質ポリウレタンフォームシーリング材の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 連続気泡性で、しかも優れた水シーリング性を有するポリウレタンフォームからなるシーリング材を、一工程で、極めて容易に製造することができる方法を提供する。

【構成】 ポリイソシアネートと反応させるポリオールとして、官能基数が2~3で、分子量が2000~8000のポリオールの群から選ばれた少なくとも1種および/または官能基数が2~4で、分子量が600~2000のポリオールの群から選ばれた少なくとも1種を使用し、整泡剤として、分子末端にOR基を有する、硬質ポリウレタン連続気泡化用オルガノシリコン化合物を使用し、これらを混合し、発泡させる。製品ポリウレタンフォームの厚さ10mmにおける通気度は、20cc/cm²/sec以下である。

Applicants: Takahiro Tanaka
 Title: Low Air-Permeability Flexible
 Polyurethane Foam Block, and...
 U.S. Serial No. not yet known
 Filed: July 23, 2003
 Exhibit 11

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオールとポリイソシアネートとを、
整泡剤および発泡剤の存在下で反応させて連続気泡性の
軟質ポリウレタンフォームシーリング材を製造する方法
であって、

前記ポリオールとして、官能基数が2～3で、分子量が
2000～8000のポリオールの群から選ばれた少なく
とも1種および／または官能基数が2～4で、分子量
が600～2000のポリオールの群から選ばれた少なく
とも1種を使用し、

前記整泡剤として、分子末端にOR基を有する、硬質ポ
リウレタン連続気泡化用オルガノシリコン化合物を使
用し、

かつ、製品ポリウレタンフォームの厚さ10mmにおけ
る通気度が、 $20\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ 以下である、こ
とを特徴とする軟質ポリウレタンフォームシーリング材
の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、軟質で、連続気泡性
で、しかも優れた水遮蔽性（すなわち、水シーリング
性）を有するポリウレタンフォームシーリング材に関す
る。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 軟質
のポリウレタンフォームシーリング材は、一般に、カー
クーラーのダクト部、家庭用クーラーの本体と室外機と
をつなぐ配管部、その他の各種配管部における水および
熱のシーリング材として、あるいは土木建築用のシーリ
ング材や家電製品内部の詰め込み材など、水のみならず
熱の遮蔽をも必要とする箇所や部材のシーリング材とし
て広く使用されている。

【0003】 従来、上記のような軟質ポリウレタンフォ
ームシーリング材としては、軟質のポリウレタンフォ
ームにアスファルト等の炭化水素系の防水剤を含浸させ
たものが知られている。

【0004】 しかし、このようなシーリング材にあって
は、次のような問題がある。

(1) アスファルト等の含浸および乾燥のための煩雑な
操作を要する工程が必須であり、生産性が悪い。

(2) アスファルト等の含浸、乾燥時に、アスファルト
等の重さによりフォームが裂け易くなるため、強度の高
いフォームを選定する必要がある。

(3) フォーム厚さが厚い場合にも、アスファルト等を
内部にまで含浸させることが困難となるため、フォーム
厚さが制限される。

(4) シーリング材を加熱する場合、内部に含浸させた
アスファルト等が表面にブリードする。

(5) 使用環境の温度変化により、シーリング材の物性
が大きく変化する。

【0005】 また、近年、水と空気に対して優れたシー
リング性を有する連続気泡性の軟質ポリウレタンフォ
ームシーリング材として、先ず独立気泡性のポリウレタン
フォームを生成し、次いでこのポリウレタンフォームを
クラッシングして独立気泡を連続気泡化して製造するも
のが提案されている（特公平3-33756号）。しかし、
この技術では、クラッシング工程が極めて高度な技術
を要するため、生産性は却って悪くなる。

【0006】 さらに、近年、通気性を有し、しかも防水
性の優れた軟質乃至半硬質連続気泡性ポリウレタンフォ
ームシーリング材として、特定のポリエーテルポリオール
をポリオール成分とし、かつ水酸基含有オルガノシリ
コン化合物を整泡剤とするものが提案されている（特
公平2-55470号）。

【0007】 上記の提案以外にも、1級または2級アミ
ノ基を有するポリジアルキルシロキサンをベースとする
オルガノシリコン化合物（特公平1-38152
号）、 $R_3SiO-(SiR_2O)_n-SiR_3$ を有
するオルガノシリコン化合物（特公平4-63912
号）を整泡剤とする軟質連続気泡性ポリウレタンフォ
ームシーリング材も提案されている。

【0008】 本発明は、これら先提案とは異なる技術に
より前述の問題を解消し、軟質で、かつ連続気泡性のポ
リウレタンフォームシーリング材を低コストで生産する
ことができる、該シーリング材の製造方法を提供するこ
とを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段および作用】 本発明者等
は、上記の目的を達成するために、検討を重ねた結果、
軟質ポリウレタンフォームを製造する際に、(1) この
種の技術分野で広く使用されている軟質ポリウレタンフ
ォーム用の整泡剤に代えて、硬質ポリウレタンフォーム
の連続気泡化用として開発され、市販されている整泡剤
のうち、特定のシリコン化合物整泡剤を使用し、かつ
(2) 特定のポリオール成分を使用したところ、意外に
も、水シーリング性に優れた軟質の連続気泡性ポリウレ
タンフォームを、一工程で、極めて容易に製造すること
ができるという知見を得た。

【0010】 本発明は、上記の知見に基づいてなされた
もので、ポリオールとポリイソシアネートとを、整泡剤
および発泡剤の存在下で反応させて連続気泡性の軟質ポ
リウレタンフォームシーリング材を製造する方法であっ
て、前記ポリオールとして、官能基数が2～3で、分子
量が2000～8000のポリオールの群から選ばれた
少なくとも1種および／または官能基数が2～4で、分
子量が600～2000のポリオールの群から選ばれた
少なくとも1種を使用し、前記整泡剤として、分子末端
にOR基を有する、硬質ポリウレタン連続気泡化用オル
ガノシリコン化合物を使用し、かつ、製品ポリウレタ
ンフォームの厚さ10mmにおける通気度が、 20cc

／ cm^2 ／ sec 以下である、ことを特徴とする。

【0011】軟質～硬質のポリウレタンフォームを製造する際の整泡剤としては、一般に、エチレンオキシド・プロピレンオキシドからなる界面活性剤か、シリコン系の界面活性剤が使用される。このうち、ポリオールとの相溶性が良好なシリコン系界面活性剤が、均一な微細セル構造のフォームを得る際の整泡剤として好ましく使用される。

【0012】このシリコン系界面活性剤からなる整泡剤は、通常、図1(a)～(d)に示す構造のAB型 (同図(a))、ABA型 (同図(b))、枝分かれ型 (同図(c))、ペンダント型 (同図(d))に大別される。

【0013】本発明における整泡剤は、上記のようなシリコン系界面活性剤のうち、分子末端にOR基を有し、しかも硬質ポリウレタン連続気泡化用として一般に使用されているオルガノシリコン化合物である。

【0014】一例を挙げて、本発明における整泡剤の分子構造、物性、特性等を具体的に説明する。例えば、AB型に近似した構造を有し、EO (エチレンオキシド) 基およびPO (プロピレンオキシド) 基をEO/PO>1の割合で含み、分子末端がOR基であり、粘度：10000～20000cps/25℃、好ましくは14000～16000cps/25℃、引火点：100～200℃、好ましくは120～150℃、分子量：1000～10000であって、非加水分解型で、良好な耐水性を有するSZ-1923 (日本ユニカー (株) 製商品名)、SZ-1932 (同) 等がある。

【0015】シリコン系界面活性剤は、親水性を示すポリオールや発泡剤である水と、疎水性を示すポリイソシアネートとの分散性を良くする働きがあり、分子末端ORのRはアルキル基 ($\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$) を意味している。このアルキル基は、軟質ポリウレタン発泡において、適度の連通性を保持し、フォームの収縮を防ぐ働きがある。この種のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられ、中でもブチル基が好ましい。

【0016】本発明では、上記整泡剤の1種を単独で、あるいは2種以上を混合して使用することができる。これにより、本発明では、微細で均一なセルを得ることができるとともに、全ポリウレタンフォーム (軟質のポリウレタンフォームのこと、以下、特に断らない限り、ポリウレタンフォームは軟質ポリウレタンフォームを指す) 中に独立気泡が5～7%程度存在していたとしても、該独立気泡による体積収縮の生じないポリウレタンフォームとすることができる。

【0017】すなわち、連続気泡性のポリウレタンフォームと言っても、フォームの全てが連続気泡であることはなく、ある程度の独立気泡構造が存在する。この独立気泡が全ポリウレタンフォーム中に5～7%程度生成す

ると、一般には、製品ポリウレタンフォームが収縮し、体積が減少する。これに対し、上記の整泡剤を使用する本発明のポリウレタンフォームにおいては、たとえ独立気泡が上記程度生成したとしても、その理由は明確ではないが、製品ポリウレタンフォームが収縮し、体積が減少することはないし、仮に減少するとしても、その減少率は極く僅かである。

【0018】上記の整泡剤を使用して製造するポリウレタンフォームの一方の原料であるポリオール成分として、本発明では、官能基数が2～3で、分子量が2000～8000のポリオールの群から選ばれた少なくとも1種および/または官能基数が2～4で、分子量が600～2000のポリオールの群から選ばれた少なくとも1種を使用する。

【0019】上記の分子量が2000～8000のポリオール (以下、長鎖ポリオールと言う) は、上記の官能基数および分子量を有するとともに、水酸基価 (OHV) が15～80であって、数1の式を満足するものであることが好ましい。

【0020】

【数1】

$$\text{分子量} = \frac{56.1 \times \text{官能基数} \times 1000}{\text{OHV}}$$

【0021】また、上記の長鎖ポリオールは、EOとPOとを、EO/PO = (0～10) / (100～90) の割合で含むものが好ましい。EOの比率が大きくなるのに伴って、製品ポリウレタンフォームは、水との馴染み性が大きくなり、EO比率が10を越えると、水を吸い込んでしまい、良好な水シーリング性を得ることができなくなるからである。

【0022】なお、本発明の長鎖ポリオールは、上記のEO/POの割合を満足する限り、スチレンオキシド、ブチレンオキシド等の1種以上を付加したものであってもよい。

【0023】本発明では、上記長鎖ポリオールの1種を単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用することもできる。

【0024】上記の分子量が600～2000のポリオール (以下、短鎖ポリオールと言う) は、上記の官能基数および分子量を有するとともに、水酸基価 (OHV) が56～300であって、数1の式を満足するものであることが好ましい。

【0025】また、短鎖ポリオールも、上記の長鎖ポリオールと同様の理由により、EOとPOとを、EO/PO = (0～10) / (100～90) の割合で含むものが好ましい。さらに、上記の長鎖ポリオールと同様に、このEO/POの割合を満足する限り、スチレンオキシド、ブチレンオキシド等の1種以上を付加したものであってもよい。

【0026】この短鎖ポリオールも、上記の長鎖ポリオ

ールの場合と同様に、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を混合して使用することもできる。

【0027】以上の長鎖ポリオールと短鎖ポリオールの使用割合は、特に限定しないが、短鎖ポリオール／長鎖ポリオール＝(0～50)／(100～50)の割合

(重量比)で、両ポリオールを併用するか、長鎖ポリオールを単独使用することが好ましい。

【0028】この理由は、長鎖ポリオールの割合が増すにつれて発泡安定性が増し、良好なフォームが得られ易くなるとともに、軟質ポリウレタンフォーム本来の物性が得られ易くなるからであり、また短鎖ポリオールを単独で使用する場合は、発泡安定性が劣って、フォームが収縮し易くなったり、フォームの形状が保持できても、体積が減少したりするなど、軟質ポリフォーム本来の物性が得難くなることがあるからである。

【0029】なお、以上の長鎖ポリオールおよび短鎖ポリオールは、好ましくはポリエーテルポリオールであり、具体的には、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、サッカロース、エチレンジアミン、トリレンジアミン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキサントリオール、トリエタノールアミン等の活性水素化合物に、エチレンオキシド、プロピレンオキシドを付加させたもの、あるいはこれらのオキシドとともにブチレンオキシド、スチレンオキシド、他のオキシド物の1種以上を付加させたものであって、上記の要件を具備するものが挙げられる。

【0030】ポリウレタンフォームの他方の原料であるポリイソシアネート成分としては、一般のポリウレタンフォームの製造原料として使用されているポリイソシアネートをそのまま使用することができる。具体的には、トリレンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、水添ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等が挙げられ、これらは単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0031】上記した整泡剤、ポリオール成分およびポリイソシアネート成分の使用量は、特に制限はなく、通常の軟質ポリウレタンフォーム製造の際に適用されるこれら各成分の使用量とすればよい。

【0032】以上詳述した整泡剤、ポリオール成分およびポリイソシアネート成分を使用して得られる本発明の製品ポリウレタンフォームは、厚さ10mmにおける通気度が $20\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ 以下である。この通気度は、JIS L-1096の通気性試験に準拠して測定される値である。

【0033】上記の通気度が大きければ大きい程、吸湿(水)性も大きくなるので、厚さ10mmにおける通気

度が $20\text{cc}/\text{cm}^2/\text{sec}$ より大きいポリウレタンフォームでは、水シーリング性が不良となって、前記したクーラダクト部等の実用的なシーリング材とはなり得ない。

【0034】

【実施例】

実施例1

長鎖ポリオールとして、三井東圧(株)製商品名「MN-3050」(グリセリンを開始剤とするPO付加物、分子量3000)を、50重量部使用した。短鎖ポリオールとして、旭硝子(株)製商品名「Excenol-1030」(グリセリンを開始剤とするPO付加物、分子量1000)を、50重量部使用した。整泡剤として、日本ユニカー(株)製商品名「SZ-1932」(オルガノシリコン化合物からなる硬質ポリウレタンフォーム連続気泡化用整泡剤で、粘度 $15000\text{cps}/25^\circ\text{C}$ 、引火点 137°C)を、1.5重量部使用した。ポリイソシアネートとして、トリレンジイソシアネートを、NCO/OHインデックスが110となるように使用した。

【0035】以上の各成分の他に、水2.3重量部、アミン系触媒(花王(株)製商品名「KL-No. 31」)0.5重量部、錫系触媒(日東化成(株)製商品名「ネオスタンU-28」)0.25重量部を使用した。

【0036】上記の各成分を混合し、発泡させて、ポリウレタンフォームを得た。

【0037】実施例2

長鎖ポリオールとして、実施例1と同じ「MN-3050」を、100重量部使用した(短鎖ポリオールは使用しなかった)。整泡剤として、日本ユニカー(株)製商品名「SZ-1923」(オルガノシリコン化合物からなる硬質ポリウレタンフォーム連続気泡化用整泡剤で、粘度 $15000\text{cps}/25^\circ\text{C}$ 、引火点 137°C)を、1.5重量部使用した。ポリイソシアネートとして、実施例1と同じトリレンジイソシアネートを、NCO/OHインデックスが110となるように使用した。

【0038】以上の各成分の他に、水2.3重量部、実施例1と同じアミン系触媒0.5重量部、実施例1と同じ錫系触媒0.3重量部を使用した。

【0039】上記の各成分を混合し、発泡させて、ポリウレタンフォームを得た。

【0040】実施例3

短鎖ポリオールとして、三井東圧(株)製商品名「MN-1500」(グリセリンを開始剤とするPO付加物、分子量1500)を、100重量部使用した(長鎖ポリオールは使用しなかった)。整泡剤として、実施例1と同じ「SZ-1932」を、1.5重量部使用した。ポリイソシアネートとして、実施例1と同じトリレンジイソシアネートを、NCO/OHインデックスが110と

なるように使用した。

【0041】以上の各成分の他に、水2.3重量部、実施例1と同じアミン系触媒0.5重量部、実施例1と同じ錫系触媒0.15重量部を使用した。

【0042】上記の各成分を混合し、発泡させて、ポリウレタンフォームを得た。

【0043】実施例4

長鎖ポリオールとして、三井東圧(株)製商品名「MN-4000」(グリセリンを開始剤とするPO付加物、分子量4000)を、20重量部使用した。短鎖ポリオールとして、実施例3と同じ「MN-1500」を、80重量部使用した。整泡剤として、実施例1と同じ「SZ-1932」を、1.5重量部使用した。ポリイソシアネートとして、実施例1と同じトリレンジイソシアネートを、NCO/OHインデックスが110となるように使用した。

【0044】以上の各成分の他に、水2.3重量部、実施例1と同じアミン系触媒0.5重量部、実施例1と同じ錫系触媒0.3重量部を使用した。

【0045】上記の各成分を混合し、発泡させて、ポリウレタンフォームを得た。

【0046】実施例5

長鎖ポリオールとして、三井東圧(株)製商品名「MN-5000」(グリセリンを開始剤とするPO付加物、分子量5000)を、80重量部使用した。短鎖ポリオールとして、三井東圧(株)製商品名「MN-1000」(グリセリンを開始剤とするPO付加物、分子量1000)を、20重量部使用した。整泡剤として、実施例1と同じ「SZ-1932」を、1.5重量部使用した。ポリイソシアネートとして、実施例1と同じトリレンジイソシアネートを、NCO/OHインデックスが110となるように使用した。

【0047】以上の各成分の他に、水2.3重量部、実施例1と同じアミン系触媒0.5重量部、実施例1と同じ錫系触媒0.3重量部を使用した。

【0048】上記の各成分を混合し、発泡させて、ポリウレタンフォームを得た。

【0049】比較例1

ポリオール成分として、実施例1と同じ「MN-3050」(長鎖ポリオール)を、100重量部使用した。整泡剤として、日本ユニカー(株)製商品名「L-520」(一般的に軟質ポリウレタンフォーム用として市販されている整泡剤)を、1.5重量部使用した。ポリイソシアネートとして、実施例1と同じトリレンジイソシ

アネートを、NCO/OHインデックスが110となるように使用した。

【0050】以上の各成分の他に、水2.3重量部、実施例1と同じアミン系触媒0.5重量部、実施例1と同じ錫系触媒0.3重量部を使用した。

【0051】上記の各成分を混合し、発泡させて、ポリウレタンフォームを得た。

【0052】比較例2

長鎖ポリオールとして、実施例4と同じ「MN-4000」を、20重量部使用した。短鎖ポリオールとして、実施例3と同じ「MN-1500」を、80重量部使用した。整泡剤として、東レダウコーニング(株)製商品名「SH-192」(比較的活性の高い軟質ポリウレタンフォーム用シリコーン整泡剤)を、1.0重量部使用した。ポリイソシアネートとして、実施例1と同じトリレンジイソシアネートを、NCO/OHインデックスが105となるように使用した。

【0053】以上の各成分の他に、水2.3重量部、実施例1と同じアミン系触媒0.5重量部、実施例1と同じ錫系触媒0.15重量部を使用した。

【0054】上記の各成分を混合し、発泡させて、ポリウレタンフォームを得た。

【0055】以上の実施例1~4および比較例1~2で得たポリウレタンフォームの各物性を測定し、結果を表1および表2に示す。

【0056】なお、表1~2中の通気度は、JIS L-1096に準拠して、各10mm厚のポリウレタンフォームをフラジール試験機(東洋精機(株)製)により測定した。

【0057】また、表1~2中の水シーリング性は、図2に示す要領にて測定した。すなわち、まず、各ポリウレタンフォームを、厚さ12mm、幅10mmのU字型に裁断して試験片1を調製した。次いで、この試験片1を2枚の亚克力板2、2間に挟み、試験片1の厚さが75%になる(すなわち、9.0mmとなる)まで圧縮し、この状態を保持した。この試験片1のU字型の内部に水wを、図示するように、該U字型の底部からの高さで40mmとなるまで入れた。この水wが、40mmとなった時点から試験片1のU字型の外側に漏れ始めるまでの時間を測定し、この時間の長短により、水シーリング性の良否を判断した。

【0058】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
密度 (kg/m ³)	38.4	38.9	37.4	35.9	37.1
硬さ (kg)	15.0	12.5	11.0	11.7	10.2
引張強さ (kg/m)	1.00	0.80	0.70	1.02	1.15
伸び率 (%)	110	130	90	110	150
引裂強さ (kg/cm)	0.27	0.26	0.24	0.28	0.30
通気度 (cc/cm ² /sec)	3.0	4.4	2.5	3.7	3.5
水シーリング性	26時間	13時間	15時間	17時間	22時間

【0059】

【表2】

	比較例1	比較例2
密度 (kg/m ³)	39.2	33.5
硬さ (kg)	13.1	10.2
引張強さ (kg/m)	0.95	0.99
伸び率 (%)	150	110
引裂強さ (kg/cm)	0.30	0.29
通気度 (cc/cm ² /sec)	42.0	2.4
水シーリング性	20秒間	2分間

【0060】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、軟質で、連続気泡性で、しかも優れた水シーリング性を有するポリウレタンフォームからなるシーリング材を、一工程で、極めて容易に製造することができる。

20 【図面の簡単な説明】

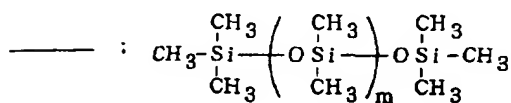
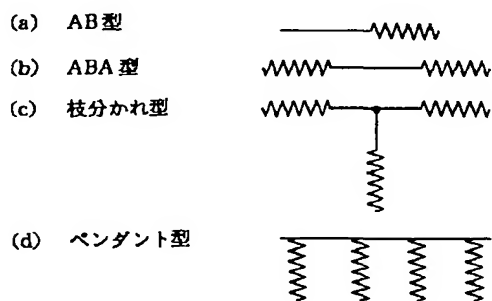
【図1】オルガノシリコン化合物からなる整泡剤の化学構造を示す図である。

【図2】実施例および比較例で得たポリウレタンフォームの水シーリング性を測定する要領を説明するための図である。

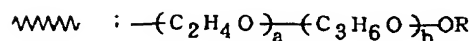
【符号の説明】

- 1 試験片
2 アクリル板
w 水

【図1】

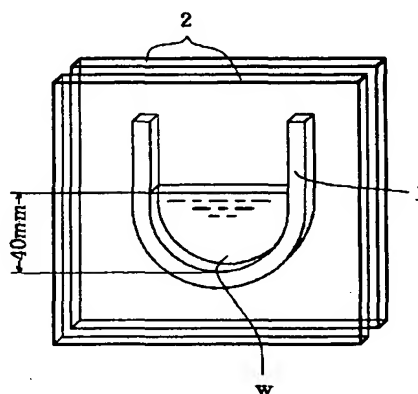


(ジメチルポリシロキサン)



(ポリエーテル)

【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

C 0 8 G 101:00)

C 0 8 L 75:04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所